

Our Ref.:
KON-1831

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
T. Matsumura :
Serial No.: : 475 Park Ave. South
Filed: Concurrently herewith : New York, NY 10016
For: PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND :
PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE :
- - - - -x

October 17, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Donald C. Lucas
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-308289 filed October 23, 2002 and
JP2002-337845 filed November 21, 2002.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

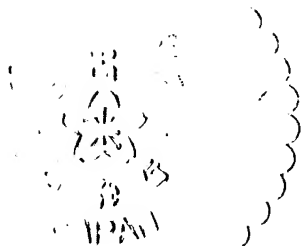
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 8 2 8 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 0 8 2 8 9]

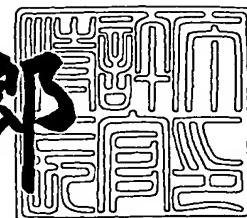
出 願 人 コニカ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 7 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 9 2

6239

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2507969

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00
G03F 7/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 松村 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性組成物及び感光性平版印刷版

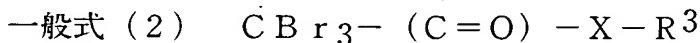
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも下記一般式（1）で表される臭素化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。



式中、 R^1 は水素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^2 は一価の置換基を表す。又、 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも下記一般式（2）で表される臭素化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。



式中、 R^3 は一価の置換基を表す。 X は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^4-$ を表す。 R^4 は水素原子又はアルキル基を表す。又、 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもよい。

【請求項 3】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式（1）で表される臭素化合物とチタノセン化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 4】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式（1）で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 5】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式（1）で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合

物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 6】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (2) で表される臭素化合物とチタノセン化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 7】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (2) で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 8】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (2) で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 9】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (1) で表される臭素化合物と 390 nm～430 nm に吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 10】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (1) で表される臭素化合物とチタノセン化合物と 390 nm～430 nm に吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 11】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式 (1) で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物と 390 nm～430 nm に吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 12】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤

組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項13】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項14】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とチタノセン化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項15】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項16】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項17】 前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体は、分子内に三級アミノ基を有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項18】 前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体は、分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物との反応生成物であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれか1項に

記載の感光性組成物。

【請求項 19】 親水性表面を有する支持体上に、請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を塗設してなることを特徴とする感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性組成物及び感光性平版印刷版に関し、詳しくは高感度で耐刷性に優れる感光性組成物及び感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、平版印刷版では画像露光後、露光部分を硬化させ、未露光部分を溶解除去した後、水洗処理、フィニッシャーガム処理を行い、平版印刷版を得ている。近年、高い解像力と鮮鋭性を得るため、画像情報に基づいてレーザー光によるデジタル露光を行った後、現像処理して平版印刷版を作製する方法が検討されている。その一例を挙げると、通信回線により伝送される画像信号や電子製版システム、画像処理システム等からの出力信号により露光光源を変調し、感光材料に直接走査露光を行って平版印刷版を作製するシステムである。

【0003】

しかし、従来型のジアゾ樹脂を用いる平版印刷版用材料では、デジタル露光によるレーザー光の発振波長に併せた分光増感法及び高感度化が困難であるという問題を抱えていた。

【0004】

近年、光重合開始剤を含有する光重合性の感光層を有した平版印刷版用材料が、レーザー光に適した高感度化が可能のためレーザー光によるデジタル露光向けに注目されてきている。このレーザー光源でデジタルデータを記録する CTP (Computer To Plate) 用版材に対しては、記録時間短縮のために高感度であることが求められている。また、新聞印刷や、広告等の商業印刷をはじめとし、多くの印刷分野において、耐刷力のある版材が求められている。

【0005】

高感度化を達成するために、光ラジカル重合を利用する手段が古くから検討されており、光重合開始剤としてトリクロロメチル基を有する s-トリアジン化合物を使用すること（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3 参照。）、光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物と過酸化物を使用すること（例えば、特許文献4 参照。）、光重合開始剤としてモノアルキルトリアリールボレート化合物を使用すること（例えば、特許文献5、特許文献6、特許文献7 参照。）、光重合開始剤としてチタノセン化合物を使用すること（例えば、特許文献8、特許文献9 参照。）等が提案されていた。しかしながら、これらの技術では感度が不十分であった。

【0006】

一方、感度改善を目的として、モノマー（付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体）構造中に3級アミノ基を導入し、トリハロゲン化メチルー s-トリアジン化合物等を併用する技術（例えば、特許文献10 参照。）、モノマー（付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体）構造中に3級アミノ基を導入し、トリハロゲン化メチルー s-トリアジン化合物に加え、チタノセン等のメタロセン化合物を併用する技術（例えば、特許文献11 参照。）等が提案されたが、これらの技術では感度の改善が見られたものの耐刷力が不十分であった。

【0007】

【特許文献1】

特開昭48-36281号公報

【0008】

【特許文献2】

特開昭54-74887号公報

【0009】

【特許文献3】

特開昭64-35548号公報

【0010】

【特許文献4】

特開昭 5 9 - 2 1 9 3 0 7 号公報

【 0 0 1 1 】

【特許文献 5】

特開昭 6 2 - 1 5 0 2 4 2 号公報

【 0 0 1 2 】

【特許文献 6】

特開昭 6 2 - 1 4 3 0 4 4 号公報

【 0 0 1 3 】

【特許文献 7】

特開昭 6 4 - 3 5 5 4 8 号公報

【 0 0 1 4 】

【特許文献 8】

特開昭 6 3 - 4 1 4 8 3 号公報

【 0 0 1 5 】

【特許文献 9】

特開平 2 - 2 9 1 号公報

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1 0】

特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 号公報

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1 1】

特開平 2 - 1 2 7 4 0 4 号公報

【 0 0 1 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、高感度でかつ耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0020】

1) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも一般式(1)で表される臭素化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0021】

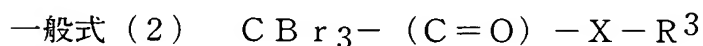


式中、 R^1 は水素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^2 は一価の置換基を表す。又、 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。

【0022】

2) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも一般式(2)で表される臭素化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0023】



式中、 R^3 は一価の置換基を表す。 X は $-O-$ 又は $-NR^4-$ を表す。 R^4 は水素原子又はアルキル基を表す。又、 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもよい。

【0024】

3) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物とチタノセン化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0025】

4) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0026】

5) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0027】

6) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とチタノセン化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0028】

7) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0029】

8) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0030】

9) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物と390nm～430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0031】

10) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物とチタノセン化合物と390nm

m~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0032】

11) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0033】

12) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(1)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0034】

13) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0035】

14) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とチタノセン化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0036】

15) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物とモノアルキルトリアリールボレート化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0037】

16) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも前記一般式(2)で表される臭素化合物と鉄アレーン錯体化合物と390nm~430nmに吸収極大を有する色素を含むことを特徴とする感光性組成物。

【0038】

17) 前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体は、分子内に三級アミノ基を有することを特徴とする1)乃至16)のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【0039】

18) 前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体は、分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物との反応生成物であることを特徴とする1)乃至17)のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【0040】

19) 親水性表面を有する支持体上に、1)乃至18)のいずれか1項に記載の感光性組成物を塗設してなることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0041】

本発明者は、鋭意検討の結果、上記構成により高感度でかつ耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することができることを見出した。

【0042】

以下に本発明の感光性組成物の詳細について説明する。

本発明の感光性組成物は、その主な構成として、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤である。

【0043】

はじめに、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体について説明する。

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体としては、一般的なラジカル重

合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。これらの化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサランアルコールの ϵ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類；或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタ

エリスリトールヘキサアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸；或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【0044】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

【0045】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに（メタ）アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸のようにエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエ

チルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0046】

本発明では、前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体として、分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を使用することが好ましい。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号公報、特開平1-203413号公報、特開平1-197213号公報に記載のものが好ましく用いられる。

【0047】

また本発明では、前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体として、分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物との反応生成物を使用することが好ましい。

【0048】

本発明でいう分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物としては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert.-ブチルジエタノールアミン、N, N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N, N, N', N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン

、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) アニリン、アリルジエタノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、N, N-ジ (n-プロピル) アミノ-2, 3-プロパンジオール、N, N-ジ (i s o-プロピル) アミノ-2, 3-プロパンジオール、3-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1, 2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0049】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 8-ジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナートメチル-シクロヘキサノン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (1-イソシアナート-1-メチルエチル) ベンゼン等を挙げることができるがこれに限定されない。

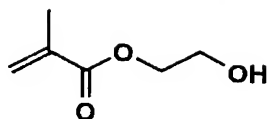
【0050】

分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物としては、下記のMH-1からMH-13等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

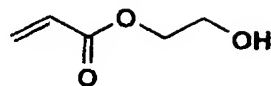
【0051】

【化1】

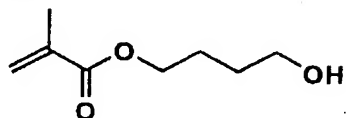
MH-1



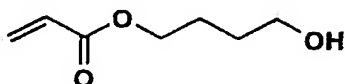
MH-2



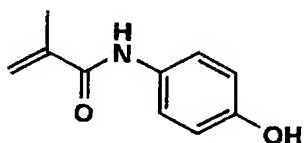
MH-3



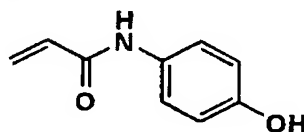
MH-4



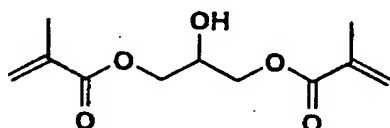
MH-5



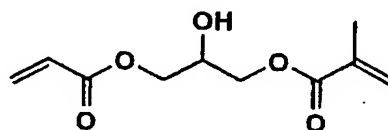
MH-6



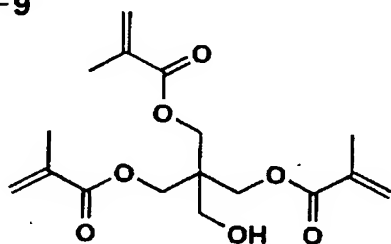
MH-7



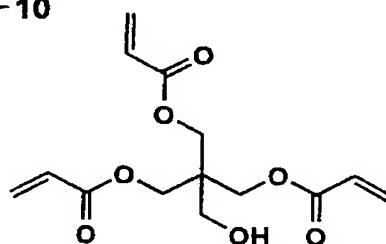
MH-8



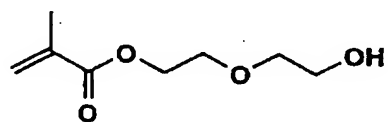
MH-9



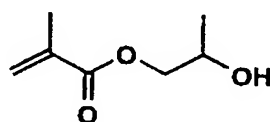
MH-10



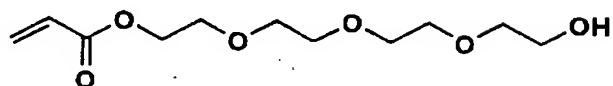
MH-11



MH-12



MH-13



【0052】

好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-

3-アクリレート等が挙げられる。

【0053】

分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物との反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

【0054】

また、これらの分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール化合物、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基を有する付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物との反応生成物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

M-1: トリエタノールアミン (1 モル)、ヘキサ-1, 6-ジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (3 モル) の反応生成物

M-2: トリエタノールアミン (1 モル)、イソホロンジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (3 モル) の反応生成物

M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-4: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-5: N-メチルジエタノールアミン (1 モル)、トリレン-2, 4-ジイソシアネート (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート (2 モル) の反応生成物

この他にも、特開平 1-105238 号公報、特開平 2-127404 号公報に記載のアクリレートまたはアルキルアクリレートを用いることが出来る。

【0056】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO（エチレンオキシド）変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0057】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、（メタ）アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【0058】

その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286～p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 11～65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【0059】

本発明の感光性組成物においては、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体の割合としては、1～80質量%の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは3～70質量%の範囲である。

【0060】

次に光重合開始剤組成物について説明する。

前記一般式(1)で表される臭素化合物の代表的な具体例(BR1~BR66)を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

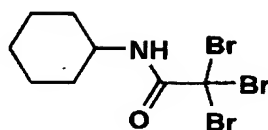
【0061】

【化2】

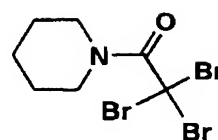
BR1



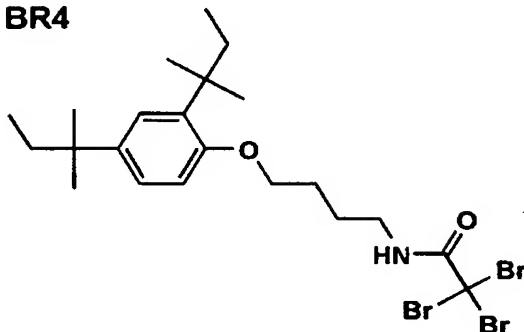
BR2



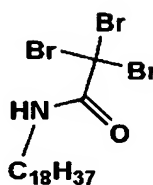
BR3



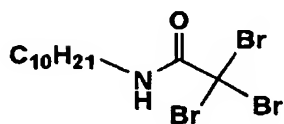
BR4



BR5



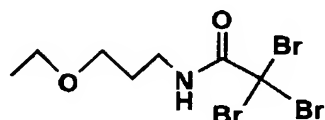
BR6



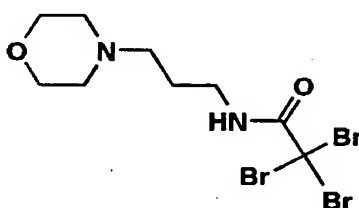
BR7



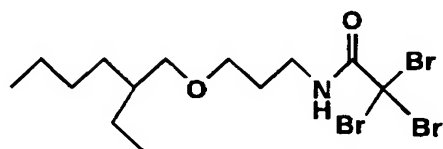
BR8



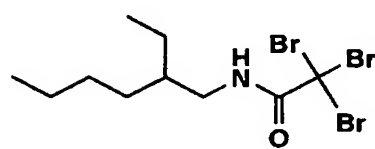
BR9



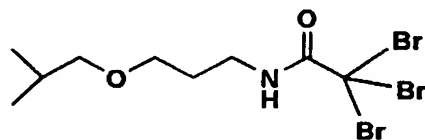
BR10



BR11



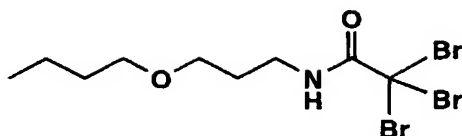
BR12



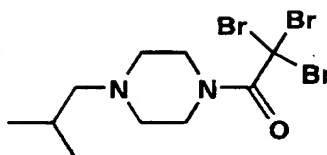
【0062】

【化3】

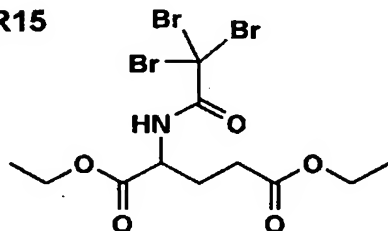
BR13



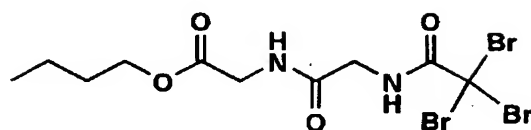
BR14



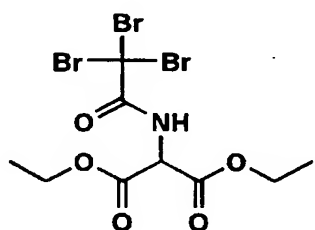
BR15



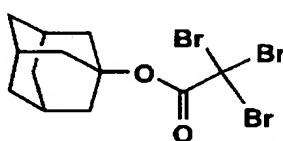
BR16



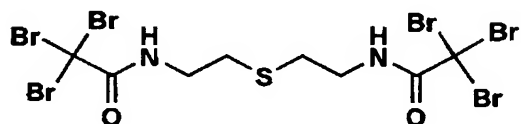
BR17



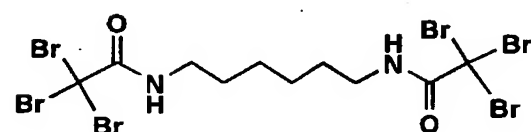
BR18



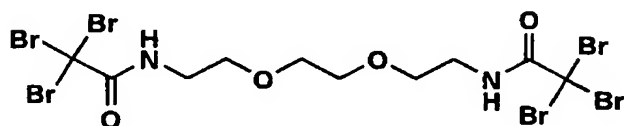
BR19



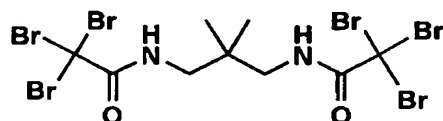
BR20



BR21



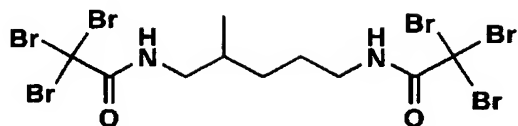
BR22



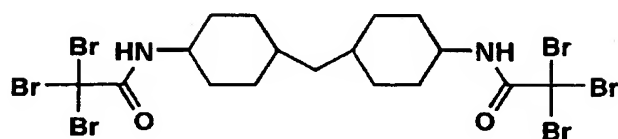
【0063】

【化 4】

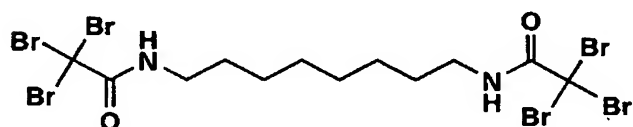
BR23



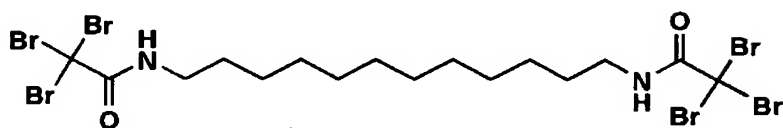
BR24



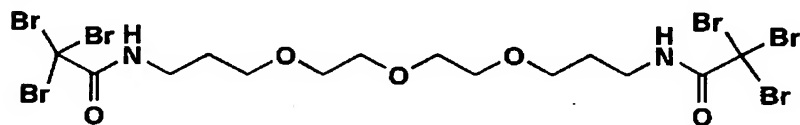
BR25



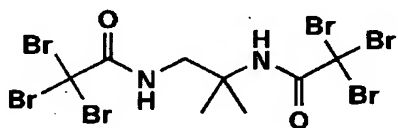
BR26



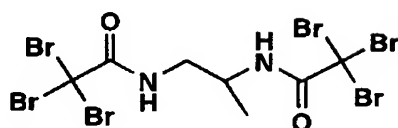
BR27



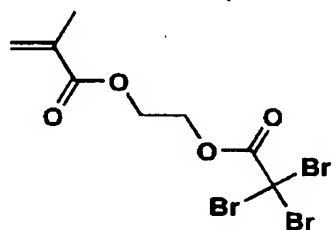
BR28



BR29



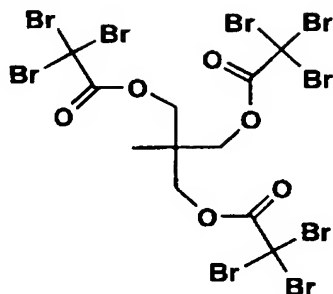
BR30



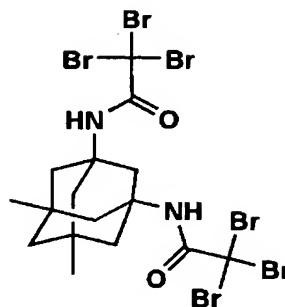
【0064】

【化5】

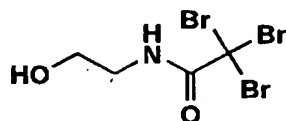
BR31



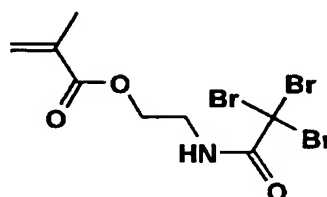
BR32



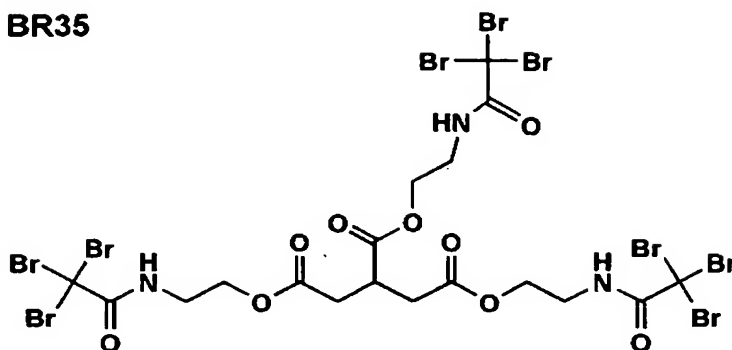
BR33



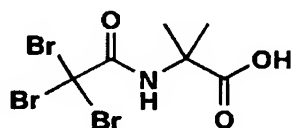
BR34



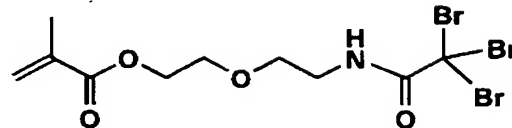
BR35



BR36



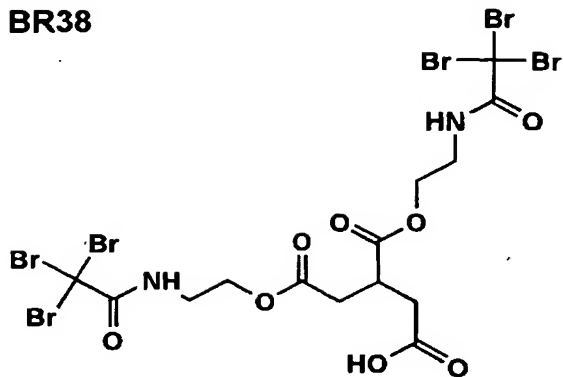
BR37



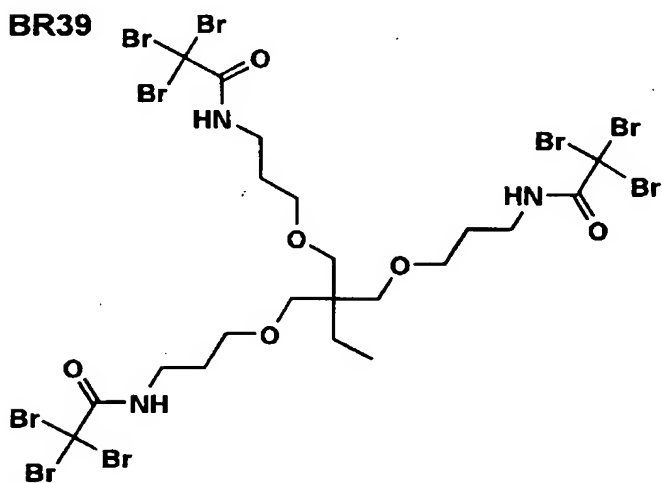
【0065】

【化6】

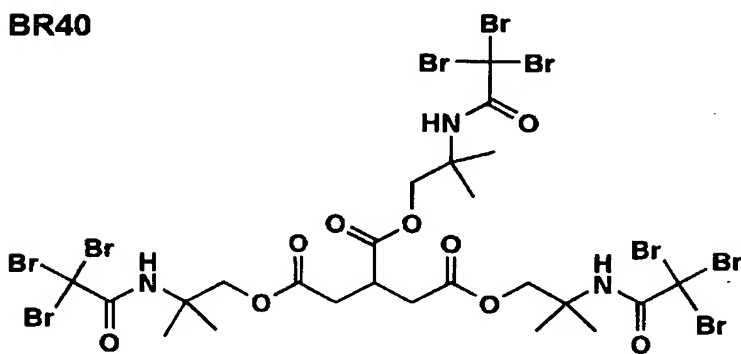
BR38



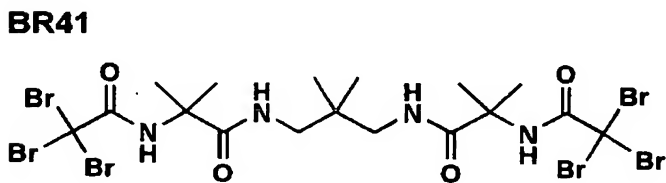
BR39



BR40



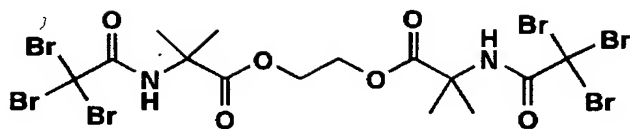
BR41



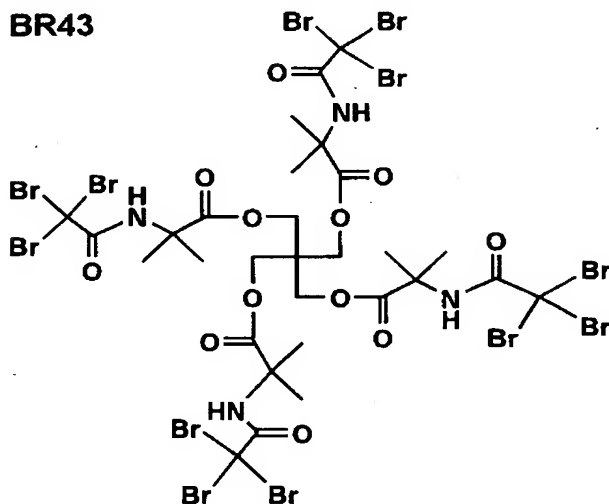
【0066】

【化 7】

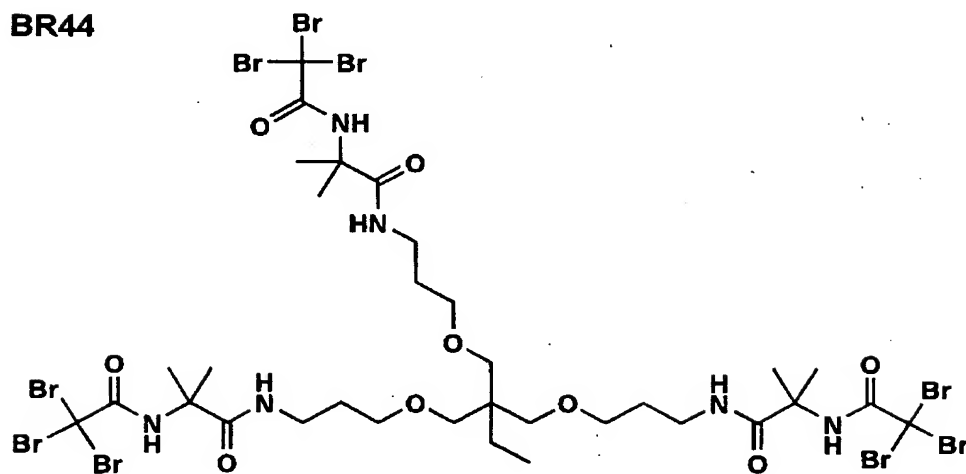
BR42



BR43



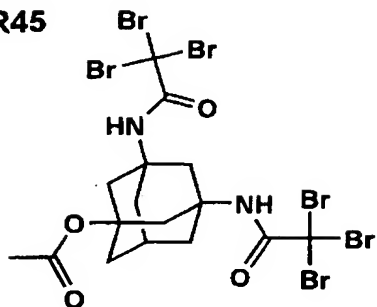
BR44



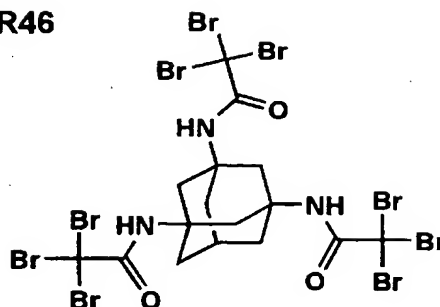
【0067】

【化 8】

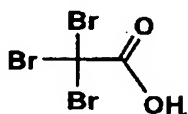
BR45



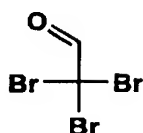
BR46



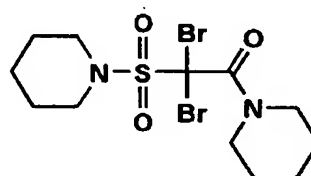
BR47



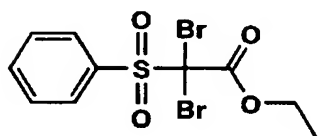
BR48



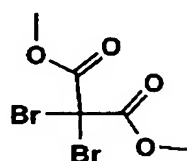
BR49



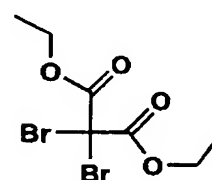
BR50



BR51



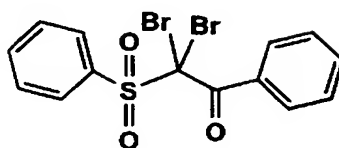
BR52



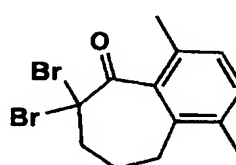
BR53



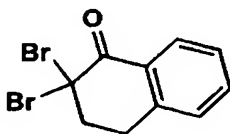
BR54



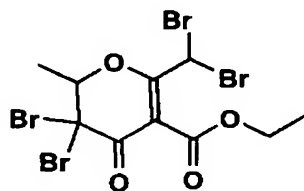
BR55



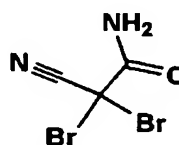
BR56



BR57



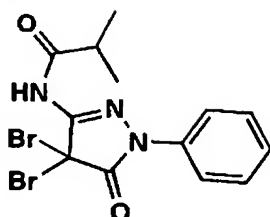
BR58



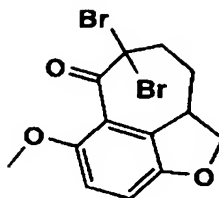
【0068】

【化9】

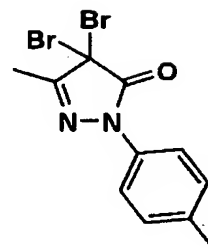
BR59



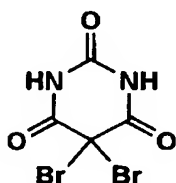
BR60



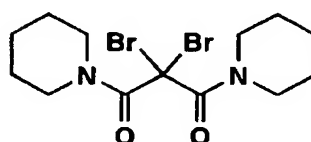
BR61



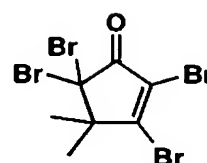
BR62



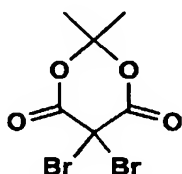
BR63



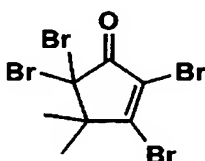
BR64



BR65



BR66



【0069】

更に臭素化合物としては、前記一般式(2)で表される臭素化合物が好ましく用いられる。一般式(2)で表される臭素化合物の好ましい具体例としては前記BR2～BR47の化合物である。

【0070】

本発明に係る臭素化合物と好ましく併用出来る光重合開始剤であるチタノセン化合物について説明する。

【0071】

チタノセン化合物としては、特開昭63-41483号公報、特開平2-291号公報に記載される化合物等が挙げられる。更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ジクロライド、ビス(シクロペンタジエ

ニル) -T i-ビス-フェニル、ビス (シクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル、ビス (メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス (メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス (メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル (IRUGACURE 727L:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス (シクロペンタジエニル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル) フェニル) チタニウム (IRUGACURE 784:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス (シクロペンタジエニル) -ビス (2, 4, 6-トリフルオロ-3-(ピリ-1-イル) フェニル) チタニウムビス (シクロペンタジエニル) -ビス (2, 4, 6-トリフルオロ-3-(2-5-ジメチルピリ-1-イル) フェニル) チタニウム等が挙げられる。

【0072】

本発明に係る臭素化合物と好ましく併用出来る光重合開始剤であるモノアルキルトリアリールボレート化合物について説明する。

【0073】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242号公報、特開昭62-143044号公報に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリナフタレン-1-イル-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリフェニル-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリ-(4-*tert*-ブチルフェニル)-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-フルオロフェニル)-ボレート等が挙げられる。

【0074】

本発明に係る臭素化合物と好ましく併用出来る光重合開始剤である鉄アレーン錯体化合物について説明する。

【0075】

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307号公報に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、 η -ベンゼン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -クメン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -フルオレン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -ナフタレン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -キシレン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -ベンゼン- (η -シクロペンタジエニル) 鉄・テトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0076】

光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光層に増感色素を添加する。光源の波長付近に吸収極大波長を有する色素を用いることが好ましい。

【0077】

可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等、ケトアルコールボレート錯体が挙げられ、更に欧州特許568, 993号明細書、米国特許4, 508, 811号明細書、同5, 227, 227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物も用いられる。

【0078】

また、上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの具体例としては、特開 2001-125255 号公報、特開平 11-271969 号公報に記載のある組合せが挙げられる。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で 1:100~100:1 の範囲が好ましい。

【0079】

さらに、光源のレーザー光として、390 nm~430 nm の範囲に発光波長を有する半導体レーザー、いわゆるバイオレットレーザーを用いた記録を行う場合は、390 nm~430 nm の間に吸収極大有する色素を含有せしめることが望ましい。390 nm~430 nm の間に吸収極大有する色素としては、構造上特に制約は無いが、上記で述べたシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等、ケトアルコールボレート錯体等の色素群は、吸収極大がその要件を充たす限り、いずれも使用可能である。具体的には、特開 2002-296764 号公報、特開 2002-268239 号公報、特開 2002-268238 号公報、特開 2002-268204 号公報、特開 2002-221790 号公報、特開 2002-202598 号公報、特開 2001-42524 号公報、特開 2000-309724 号公報、特開 2000-258910 号公報、特開 2000-206690 号公報、特開 2000-147763 号公報、特開 2000-98605 号公報等に記載されている色素を用いることが出来るがこれらに限定されない。

【0080】

本発明に係る光重合開始剤組成物の配合量は特に限定されない。使用する光重合開始剤の種類、組み合わせによっても異なるが、おおむね、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 100 質量部に対して 0.1~20 質量部である。

【0081】

使用する光重合開始剤が前記一般式(1)で表される臭素化合物又は一般式(2)で表される臭素化合物のときは、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.5~15質量部である。また、チタノセン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物、又は鉄アレーン錯体化合物を併用するときは、これらの配合量は付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体100質量部に対して0.1~15質量部が好ましい。さらに、390nm~430nmに吸収極大を有する色素を併用するときには、色素のモル吸光係数により適切な配合量は異なるが、おおむね、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体100質量部に対して0.1~15質量部が好ましい。

【0082】

その他に任意の光重合開始剤の併用が可能である。例えばJ. コーサー(J. Kosar)著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許1,459,563号明細書に開示されている。

【0083】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；*N*-メチルアクリドン、*N*-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号公報、同61-9621号公報、特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号公報、同61-243807号公報に記載の有機過酸化物；特公昭43-2

3684号公報、同44-6413号公報、同44-6413号公報、同47-1604号公報、米国特許3,567,453号明細書に記載のジアゾニウム化合物；米国特許2,848,328号明細書、同2,852,379号明細書、同2,940,853号明細書に記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062号公報、同37-13109号公報、同38-18015号公報、同45-9610号公報に記載のオキノンジアジド類；特公昭55-39162号公報、特開昭59-14023号公報、「マクロモレキュルス (Macromolecules)」10巻,1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物；特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許109,851号明細書、同126,712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)」30巻,174頁(1986年)記載の金属アレン錯体；特願平4-56831号明細書、同4-89535号明細書に記載の(オキソ)スルホニウム有機硼素錯体；「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」84巻,85~277頁(1988年)、特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体；特開平3-209477号公報に記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；四臭化炭素、特開昭59-107344号公報に記載の有機ハロゲン化合物等をあげることができる。

【0084】

次に高分子結合剤について説明する。

本発明に係る高分子結合剤としては、例えば、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等を使用することができる。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

【0085】

上記各高分子結合剤において、好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合であり、更に、高分子結合剤の共重合組成として、

(a) カルボキシル基含有モノマー、(b) メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0086】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートとのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

【0087】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステル等を挙げることができる。

【0088】

更に、本発明に係る高分子結合剤は、他の共重合モノマーとして、下記(1)～(14)に記載のモノマー等を用いることができる。

【0089】

(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0090】

(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0091】

(3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えば m- (又は p-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又は p-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0092】

(4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0093】

(5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0094】

(6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0095】

(7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0096】

(8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0097】

(9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0098】

(10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0099】

(11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0100】

(12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0101】

(13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-（又はm-, p-）シアノスチレン等。

【0102】

(14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルア

クリルアミド等。

【0103】

更に、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

また、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させることによって得られる二重結合含有ビニル系共重合体も、高分子結合剤として好ましい。分子内に二重結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有二重化合物等が挙げられる。

【0104】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された質量平均分子量が、1~20万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0105】

上記高分子結合剤には、必要に応じてポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子結合剤が、上記の各ビニル系共重合体と併用されてもよい。

【0106】

光重合性感光層を塗布する組成物中における上記高分子結合剤の含有量は、10~90質量%の範囲が好ましく、15~70質量%の範囲が更に好ましく、20~60質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

【0107】

更に、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体は、該高分子結合剤において、50~100質量%であることが好ましく、80~100質量%であることがより好ましい。

【0108】

本発明に係る高分子結合剤に含まれる重合体の酸価については、10~150の範囲で使用するものが好ましく、30~120の範囲がより好ましく、50~9

0の範囲で使うことが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことなどができる。

【0109】

以下に、本発明に係る感光性組成物に添加することのできる各種添加剤、感光性平版印刷版としての支持体、保護層、感光性組成物の支持体への塗布、感光性平版印刷版の画像記録法等について順次説明する。

【0110】

(各種添加剤)

本発明の感光性組成物を含有する光重合性感光層には、上記した成分の他に、感光性平版印刷版の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性二重二重結合単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加することが望ましい。適当な重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等があげられる。

【0111】

重合防止剤の添加量は、上記組成物の全固形分の質量に対して、約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加したり、塗布後の乾燥の過程で感光性層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%～約10%が好ましい。

【0112】

また、着色剤も使用することができ、着色剤としては、市販のものを含め従来公知のものが好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編(誠文堂新光社)、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。

【0113】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料（二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等）及び有機顔料（アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノ系、アントランスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等）が挙げられる。

【0114】

これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収を持たない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が0.05以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.2～5質量%である。

【0115】

露光光源として、アルゴンレーザー（488nm）又はSHG-YAGレーザー（532nm）を使用する場合には、上記の感光波長領域での顔料吸収及び現像後の可視画性の観点から、紫色顔料、青色顔料を用いるのが好ましい。このようなものとしては、例えばコバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、フォナトーンブルー6G、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルーファーストスカイブルー、インダンスレンブルー、インジコ、ジオキサンバイオレット、イソピオランスロンバイオレット、インダンスロンブルー、インダンスロンBC等を挙げることができる。これらの中で、より好ましくはフタロシアニンブルー、ジオキサンバイオレットである。

【0116】

また、上記組成物は、本発明の性能を損わない範囲で、界面活性剤を塗布性改良剤として含有することが出来る。その中でも好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

【0117】

また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の10%以下が好ましい。

【0118】

また、本発明に係る光重合性感光層の感光性組成物を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シユウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

【0119】

(保護層：酸素遮断層)

本発明に係る光重合性感光層の上側には、保護層を設けることが好ましい。該保護層（酸素遮断層）は、後述の現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、また、ポリビニルピロリドンは隣接する感光層との接着性を確保する効果を有する。

【0120】

上記2種のポリマーの他に、必要に応じ、ポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。

【0121】

本発明に係る平版印刷版では、感光層と保護層間の剥離力が35 mN/mm以上であることが好ましく、より好ましくは50 mN/mm以上、更に好ましくは75 mN/mm以上である。好ましい保護層の組成としては特願平8-161645号に記載されるものが挙げられる。

【0122】

本発明における剥離力は、保護層上に十分大きい粘着力を有する所定幅の粘着テープを貼り、それを平版印刷版材料の平面に対して90度の角度で保護層と共に剥離する時の力を測定することにより求めることができる。

【0123】

保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有することができる。上記保護層組成物を適当な溶剤に溶解し感光層上に塗布・乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤の主成分は水、あるいはメタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。

【0124】

保護層の厚みは0.1～5.0 μ mが好ましく、特に好ましくは0.5～3.0 μ mである。

【0125】

(支持体)

本発明に係る支持体は、親水性表面を有する、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、また、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が使用でき、また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であってもかまわない。

【0126】

支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0 1 2 7】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

【0 1 2 8】

用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2～0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10～100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10～100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10～100 μ mの研磨剤粒子を、100～200 μ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0 1 2 9】

上記の機械的粗面化法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用

いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0130】

電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号公報、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。この粗面化法は、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。この粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0131】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0132】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ 、更には $200 \sim 1000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。

【0133】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0134】

機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

【0135】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び／又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で電解する方法が好ましく用

いられるが、他に、米国特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同3,511,661号公報に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を一種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液（燐酸85%液：35 ml、酸化クロム（IV）：20 gを1 Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

【0136】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0137】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

【0138】

（塗布）

調製された感光性組成物（感光層塗布液）は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、感光性平版印刷版材料を作製することが出来る。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることが出来る。

【0139】

感光層の乾燥温度は、低いと十分な耐刷性を得ることが出来ず、又高過ぎるとマランゴニーを生じてしまうばかりか、非画線部のカブリを生じてしまう。好ましい乾燥温度範囲としては、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは、90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。

【0140】

(画像記録方法)

本発明に係る平版印刷版に画像露光する光源としては、例えばレーザー、発光ダイオード、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。

【0141】

一括露光する場合には、光重合性感光層上に、所望の露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、露光すればよい。

【0142】

発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光を行うことが可能であり好ましい。この場合は、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うことができる。

【0143】

レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0144】

レーザー光源としては、アルゴンレーザー、He-Neガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等を何れも好適に用いることが可能である。本発明では、可視域に発光波長を有するレーザー光源が好ましく用いられる。具体的には

、532 nm付近に発光する2倍高波長YAGレーザー、488 nm付近に発光するArイオンレーザーなどがある。又、本発明においては、InGaN系やZnSe系の材料を用い、380～430 nm域で連続発振可能な半導体レーザーも好ましく用いられる。

【0145】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとf θ レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

【0146】

(プレヒート)

本発明においては、平版印刷版に画像を露光した後、現像処理する前または現像処理しながら感光性平版印刷版材料を加熱処理することが好ましい。この様に加熱処理することで、感光層と支持体の接着性が向上し、本発明に係る発明の効果を向上させることができる。

【0147】

本発明に係るプレヒートは、例えば、感光性平版印刷版材料を現像処理する自動現像装置において、現像処理時に搬走される感光性平版印刷版を現像前に所定の温度範囲に加熱するプレヒートローラによる加熱する方法を挙げることができる。例えば、プレヒートローラは、内部に加熱手段を有する少なくとも1つのローラを含む1対のローラからなり、加熱手段を有するローラとしては、熱伝導率の高い金属（例えば、アルミニウム、鉄等）からなる中空パイプの内部に発熱体としてニクロム線等を埋設し、該金属パイプの外側面をポリエチレン、ポリスチ

レン、テフロン (R) 等のプラスチックシートで被覆したものを使用することができる。また、こうしたプレヒートローラの詳細については、特開昭 64-80962 号公報を参照することができる。

【0148】

本発明における当該プレヒートは、70～180℃で、3～120秒程度行うことが好ましい。

【0149】

(現像液)

画像露光した感光層は露光部が硬化する。これをアルカリ現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され画像形成が可能となる。この様な現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えばケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；第二燐酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ現像液が挙げられる。

【0150】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-*i*-プロピルアミン、ジ-*i*-プロピルアミン、トリ-*i*-プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ-*i*-プロパノールアミン、ジ-*i*-プロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

【0151】

これらのアルカリ剤は、単独または2種以上組合せて用いられる。また、該現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0152】

本発明に係る水溶液は、基本的に、 SiO_2 換算でのケイ酸濃度が1.0質量%で、 pH 8.5～12.5の範囲である水溶液が好ましく、該水溶液は、他の添加剤を含有していてもよい。また、当該水溶液に、更に界面活性剤を0.1質量%以上5.0質量%以下の範囲で含有する水溶液がより好ましい。また、本発明に係る水溶液は、上記する現像液の成分を含有することも好ましい。

【0153】

【実施例】

以下に、合成例、支持体作製例、感光性平版印刷版作製例を具体的に示すが、本発明の実施態様は、これらに限定されるものではない。なお、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

【0154】

(実施例1)

《高分子結合剤：アクリル系共重合体1の合成》

窒素気流下の三ツ口フラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸エチル20部、イソプロピルアルコール500部及び α 、 α ’-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で1時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド3部及びグリシジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、アクリル系共重合体1を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約35,000、DSC（示差熱分析法）を用いて測定したガラス転移温度（ T_g ）は約85℃であった。

【0155】

《感光性平版印刷版の作製》

(支持体の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の硝酸水溶液中で、25℃、電流密度100A/dm²の条件下に交流電

流により 60 秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた 5%水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸溶液中で、25℃、電流密度 10 A/dm²、電圧 15 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、更に 1%ポリビニルホスホン酸を用いて 75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。

【0156】

この時、表面の中心線平均粗さ (Ra) は 0.65 μm であった。

(感光性平版印刷版の作製)

上記支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液を乾燥時 1.5 g/m² になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で 1.5 分間乾燥し光重合感光層塗布試料を得た。さらに、光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥時 1.8 g/m² になるようになるようアプリケーションで塗布し、75℃で 1.5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する本発明の感光性平版印刷版試料 (本発明試料 1) を作製した。

【0157】

(光重合性感光層塗工液)

表 1 記載の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体

表 1 記載の光重合開始剤組成物	表 1 記載の量
表 1 記載の光重合開始剤組成物	表 1 記載の量
アクリル系共重合体 1	40.0 部
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0 部
フタロシアニン顔料 (MHI 454: 御国色素社製)	6.0 部
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (スミライザー GS: 住友 3M 社製)	0.5 部
弗素系界面活性剤 (F-178K: 大日本インキ社製)	0.5 部
メチルエチルケトン	80 部
シクロヘキサノン	820 部
また、本発明試料 1 における付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体と	

光重合開始剤組成物を表 1 ～表 6 に記載の物および量に変更した以外は本発明試料 1 と同様にして本発明試料 2 ～本発明試料 6 0 を作製した。

【 0 1 5 8 】

さらに、本発明試料 1 における付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体と光重合開始剤組成物を表 1 ～表 6 に記載の物および量に変更した以外は本発明試料 1 と同様にして比較試料 1 ～比較試料 1 6 を作製した。

【 0 1 5 9 】

【表 1】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物		記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
		BR1	D-3		
本発明 試料1	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR1	8.0部 2.0部	200	16000
本発明 試料2	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR6	8.0部 2.0部	200	16000
本発明 試料3	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR19	8.0部 2.0部	200	16000
本発明 試料4	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR20	8.0部 2.0部	200	16000
本発明 試料5	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR22	8.0部 2.0部	160	30000
本発明 試料6	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR31	8.0部 2.0部	200	20000
本発明 試料7	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR34	8.0部 2.0部	200	20000
本発明 試料8	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR43	8.0部 2.0部	160	30000
本発明 試料9	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR56	8.0部 2.0部	200	16000
本発明 試料10	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	BR62	8.0部 2.0部	200	16000
比較 試料1	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	I-5	8.0部 2.0部	700	なし
比較 試料2	NKオリゴU-4HA NKエステル4G 25部 15部	I-6	8.0部 2.0部	700	なし

NKオリゴU-4HA (新中村化学社製ウレタンアクリレートオリゴマー)
NKエステル4G (新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート)

【0160】

【表 2】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物		記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料11	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR1	8.0部	D-3 2.0部	160 30000
本発明 試料12	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR6	8.0部	同上 2.0部	160 30000
本発明 試料13	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR19	8.0部	同上 2.0部	130 40000
本発明 試料14	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR20	8.0部	同上 2.0部	130 30000
本発明 試料15	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR22	8.0部	同上 2.0部	120 50000
本発明 試料16	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR31	8.0部	同上 2.0部	130 30000
本発明 試料17	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR34	8.0部	同上 2.0部	130 30000
本発明 試料18	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR43	8.0部	同上 2.0部	120 50000
本発明 試料19	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR56	8.0部	同上 2.0部	160 30000
本発明 試料20	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR62	8.0部	同上 2.0部	150 30000
比較 試料3	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-5	8.0部	同上 2.0部	200 5000
比較 試料4	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-6	8.0部	同上 2.0部	200 7000

【0161】

【表 3】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物				記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料21	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR1 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	70	200000
本発明 試料22	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR6 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	70	200000
本発明 試料23	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR19 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	60	200000
本発明 試料24	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR20 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	70	200000
本発明 試料25	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR22 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	50	250000
本発明 試料26	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR31 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	60	200000
本発明 試料27	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR34 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	60	200000
本発明 試料28	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR43 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	50	250000
本発明 試料29	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR56 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	70	200000
本発明 試料30	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR62 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	70	200000
比較 試料5	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-5 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	90	100000
比較 試料6	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-6 I-1	2.0部 4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	90	150000
比較 試料7	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-1	4.0部	D-1 2.0部 D-2 1.0部	150	100000

【0162】

【表 4】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物	記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料31	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR1 2.0部 I-2 4.0部	70	250000
本発明 試料32	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR6 2.0部 I-2 4.0部	70	200000
本発明 試料33	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR19 2.0部 I-2 4.0部	60	200000
本発明 試料34	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR20 2.0部 I-2 4.0部	70	200000
本発明 試料35	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR22 2.0部 I-2 4.0部	50	300000
本発明 試料36	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR31 2.0部 I-2 4.0部	60	200000
本発明 試料37	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR34 2.0部 I-2 4.0部	60	200000
本発明 試料38	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR43 2.0部 I-2 4.0部	50	300000
本発明 試料39	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR56 2.0部 I-2 4.0部	70	250000
本発明 試料40	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR62 2.0部 I-2 4.0部	70	200000
比較 試料8	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-5 2.0部 I-2 4.0部	90	150000
比較 試料9	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-6 2.0部 I-2 4.0部	90	150000
比較 試料10	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-2 4.0部	150	150000

【0163】

【表5】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体		光重合開始剤組成物		記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料41	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR1 I-3	4.0部 3.0部	70	250000
本発明 試料42	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR6 I-3	4.0部 3.0部	60	200000
本発明 試料43	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR19 I-3	4.0部 3.0部	60	200000
本発明 試料44	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR20 I-3	4.0部 3.0部	60	200000
本発明 試料45	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR22 I-3	4.0部 3.0部	40	250000
本発明 試料46	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR31 I-3	4.0部 3.0部	60	200000
本発明 試料47	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR34 I-3	4.0部 3.0部	60	200000
本発明 試料48	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR43 I-3	4.0部 3.0部	50	300000
本発明 試料49	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR56 I-3	4.0部 3.0部	70	300000
本発明 試料50	M-3 NKエステル4G	25部 15部	BR62 I-3	4.0部 3.0部	70	200000
比較 試料11	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-5 I-3	4.0部 3.0部	100	150000
比較 試料12	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-6 I-3	4.0部 3.0部	110	200000
比較 試料13	M-3 NKエステル4G	25部 15部	I-3	3.0部	200	70000

【0164】

【表 6】

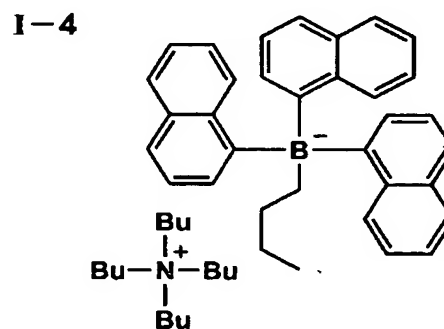
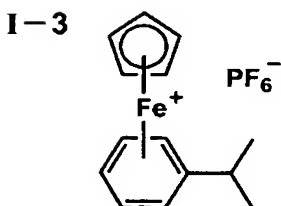
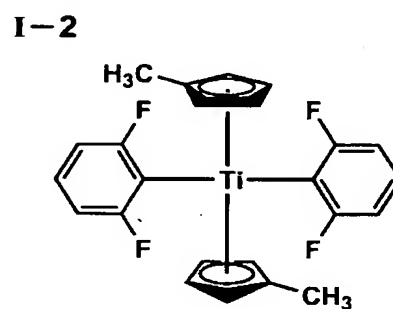
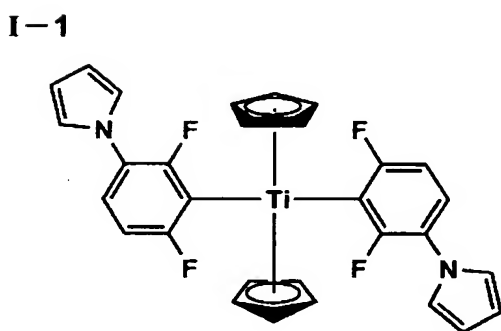
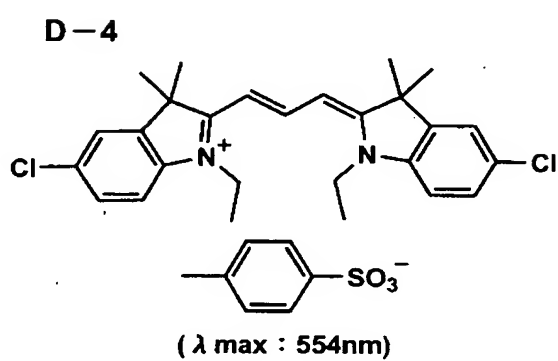
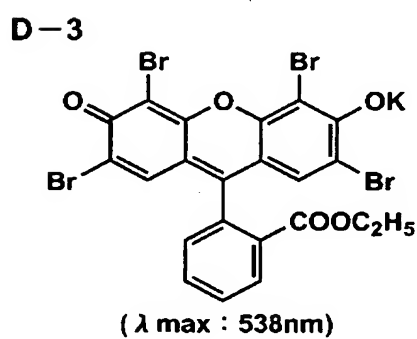
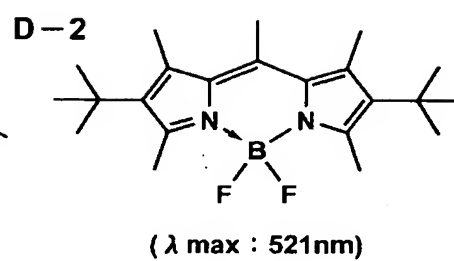
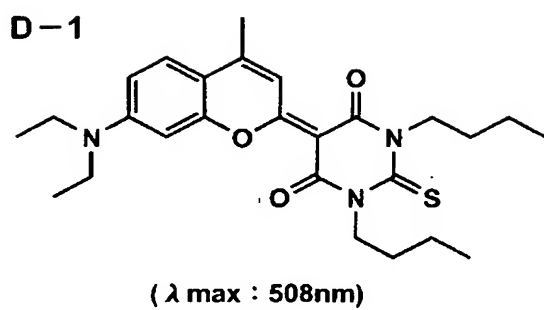
	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物	記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料51	M-3 NKエステル4G	BR1 I-4	60	150000
本発明 試料52	M-3 NKエステル4G	BR6 I-4	70	150000
本発明 試料53	M-3 NKエステル4G	BR19 I-4	70	200000
本発明 試料54	M-3 NKエステル4G	BR20 I-4	70	150000
本発明 試料55	M-3 NKエステル4G	BR22 I-4	50	200000
本発明 試料56	M-3 NKエステル4G	BR31 I-4	80	150000
本発明 試料57	M-3 NKエステル4G	BR34 I-4	80	150000
本発明 試料58	M-3 NKエステル4G	BR43 I-4	50	200000
本発明 試料59	M-3 NKエステル4G	BR56 I-4	60	150000
本発明 試料60	M-3 NKエステル4G	BR62 I-4	60	150000
比較 試料14	M-3 NKエステル4G	I-5 I-4	150	100000
比較 試料15	M-3 NKエステル4G	I-6 I-4	180	100000
比較 試料16	M-3 NKエステル4G	I-4	200	70000

【0165】

なお、表1～表6中の光重合開始剤組成物の欄におけるI-1～I-6及びD-1～D-4の化学構造式は下記の通りである。また、D-1～D-4における λ_{max} とは各色素の極大吸収波長である。

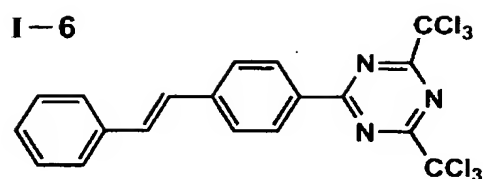
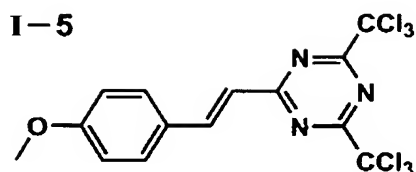
【0166】

【化10】



【0167】

【化 11】



【0168】

(酸素遮断層塗工液)

ポリビニルアルコール (GL-05: 日本合成化学社製)	89部
水溶性ポリアミド (P-70: 東レ社製)	10部
界面活性剤 (サーフィノール 465: 日信化学工業社製)	0.5部
水	900部

《感光性平版印刷版の評価》

(感度の測定)

上記作製した各感光性平版印刷版に、532nmの光源を備えたプレートセッター (タイガーキャット: ECRM社製) を使用し、2400dpiで露光を行った。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。露光パターンは、100%画像部と、175lpi (lpiとは2.54cm当たりの線の数を表す) が50%のスクエアドットを使用した。露光後、感光性平版印刷版を105℃で10秒加熱処理するプレヒート部、現像前に酸素遮断層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液 (GW-3: 三菱化学社製を2倍希釈したもの) 処理部を備えたCTP自動現像機 (PHW23-V: Technigraph社製) で現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【0169】

感度は、平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) を記録エネルギーとし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。

【0170】

結果は前記表 1～表 6 に示した。

〈現像液組成〉

A ケイ酸カリウム 8.0 質量%

ニューコール B-13 (日本乳化剤社製) 3.0 質量%

苛性カリ pH = 12.3 となる添加量

(耐刷性の評価)

175 線の画像を $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機 (三菱重工業 (株) 製 DA I Y A 1 F-1) で、コート紙、印刷インキ (大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ “ナチュラリス 10.0”) 及び湿し水 (東京インク (株) 製 H 液 SG-51 濃度 1.5%) を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を耐刷性の指標とした。

【0171】

結果は前記表 1～表 6 に示した。表 1～表 6 から、本発明試料は比較試料に比べて高感度で耐刷性に優れていることがわかる。

【0172】

(実施例 2)

本発明試料 1 における付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体と光重合開始剤組成物を表 7～表 9 に記載の物および量に変更した以外は本発明試料 1 と同様にして本発明試料 61～本発明試料 90 を作製した。

【0173】

さらに、本発明試料 1 における付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体と光重合開始剤組成物を表 7～表 9 に記載の物および量に変更した以外は本発明試料 1 と同様にして比較試料 17～比較試料 25 を作製した。

【0174】

【表7】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物	記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料61	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR1 2.0部 I-2 4.0部	40	150000
本発明 試料62	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR6 2.0部 I-2 4.0部	40	150000
本発明 試料63	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR19 2.0部 I-2 4.0部	45	150000
本発明 試料64	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR20 2.0部 I-2 4.0部	40	100000
本発明 試料65	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR22 2.0部 I-2 4.0部	35	200000
本発明 試料66	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR31 2.0部 I-2 4.0部	40	150000
本発明 試料67	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR34 2.0部 I-2 4.0部	40	100000
本発明 試料68	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR43 2.0部 I-2 4.0部	35	200000
本発明 試料69	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR56 2.0部 I-2 4.0部	40	150000
本発明 試料70	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR62 2.0部 I-2 4.0部	45	100000
比較 試料17	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-5 2.0部 I-2 4.0部	100	100000
比較 試料18	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-6 2.0部 I-2 4.0部	70	90000
比較 試料19	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-2 4.0部	180	40000

【0175】

【表 8】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物	記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料71	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR1 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	55	100000
本発明 試料72	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR6 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	50	100000
本発明 試料73	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR19 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	50	150000
本発明 試料74	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR20 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	55	100000
本発明 試料75	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR22 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	40	200000
本発明 試料76	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR31 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	50	100000
本発明 試料77	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR34 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	40	200000
本発明 試料78	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR43 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	40	150000
本発明 試料79	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR56 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	55	80000
本発明 試料80	M-3 25部 NKエステル4G 15部	BR62 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	50	70000
比較 試料20	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-5 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	100	50000
比較 試料21	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-6 4.0部 D-6 2.0部 I-3 3.0部 D-7 2.0部	100	50000
比較 試料22	M-3 25部 NKエステル4G 15部	I-3 3.0部 D-6 2.0部 D-7 2.0部	200	30000

【0176】

【表 9】

	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	光重合開始剤組成物	記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)
本発明 試料81	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR1 I-4 4.0部 3.0部	140	20000
本発明 試料82	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR6 I-4 4.0部 3.0部	140	20000
本発明 試料83	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR19 I-4 4.0部 3.0部	120	30000
本発明 試料84	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR20 I-4 4.0部 3.0部	120	30000
本発明 試料85	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR22 I-4 4.0部 3.0部	100	40000
本発明 試料86	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR31 I-4 4.0部 3.0部	120	30000
本発明 試料87	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR34 I-4 4.0部 3.0部	120	30000
本発明 試料88	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR43 I-4 4.0部 3.0部	100	50000
本発明 試料89	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR56 I-4 4.0部 3.0部	100	40000
本発明 試料90	M-3 NKエステル4G 25部 15部	BR62 I-4 4.0部 3.0部	120	10000
比較 試料23	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-5 I-4 4.0部 3.0部	200	10000
比較 試料24	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-6 I-4 4.0部 3.0部	300	5000
比較 試料25	M-3 NKエステル4G 25部 15部	I-4 3.0部	画像なし	なし

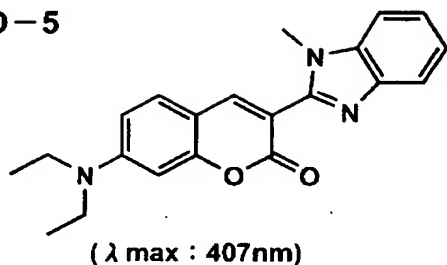
【0177】

なお、表7～表9中の光重合開始剤組成物の欄におけるD-5～D-7の化学構造式は下記の通りである。また、D-5～D-7における λ_{max} とは各色素の極大吸収波長である。

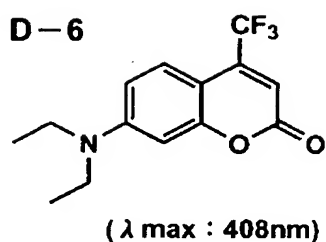
【0178】

【化12】

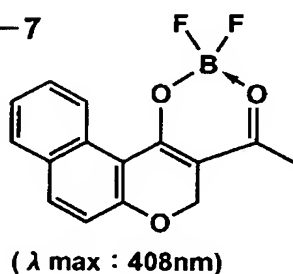
D-5



D-6



D-7



【0179】

《感光性平版印刷版の評価》

(感度の測定)

実施例1における532nmの光源を備えたプレートセッター（タイガーキャット：ECRM社製）を、408nm、30mW出力のレーザーを備えたプレートセッター（タイガーキャット：ECRM社製改良品）に換えた以外は実施例1と同様にして行った。

【0180】

(耐刷性の評価)

実施例1と同様にして行った。

【0181】

結果は前記表7～表9に示した。表7～表9から、本発明試料は比較試料に比べて高感度で耐刷性に優れていることがわかる。

【0182】

【発明の効果】

本発明により、高感度でかつ耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤組成物及び高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤組成物が少なくとも下記一般式(1)で表される臭素化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。



式中、 R^1 は水素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^2 は一価の置換基を表す。又、 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 8 2 8 9
受付番号	5 0 2 0 1 5 9 5 7 8 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月23日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 0 8 2 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社